

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

8-298/21

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08298121 A**

(43) Date of publication of application: **12 . 11 . 96**

(51) Int. Cl

H01M 4/62
H01M 4/48
H01M 10/40

(21) Application number: **07101261**

(22) Date of filing: **25 . 04 . 95**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(72) Inventor: **KAGAWA OKIMASA**
MAEKAWA YUKIO

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous secondary battery constituted of a positive electrode active material, a negative electrode material, and a nonaqueous electrolyte containing light metal salt, having a high discharge potential and a high capacity, and excellent in safety and charge/discharge cycle characteristics by adding a specific material as a conductive agent for a positive electrode and/or a negative electrode mixture.

CONSTITUTION: One or more carbon/ceramic composite

materials preferably constituted of carbon and one or more of a carbide, a boride, an oxide, and an nitride are contained in a conductive agent for a positive electrode and/or negative electrode mixture. A carbide of one or more of Si, Co, Zr, W, Ge, Ta, Ti, Fe, Nb, Ni, V, Hf, and Mo; a boride of one or more of Si, Zr, W, Ta, Ti, Nb, La, and Mo; an oxide of one or more of Al, Si, Mg, and Zr; and a nitride of one or more of Si, Co, Zr, W, Ge, Ta, Ti, Fe, Nb, Ni, V, Hf, Mn, Sn, In, Ga, and Mo are preferably used.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-298121

(43) 公開日 平成8年(1996)11月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/62			H 0 1 M 4/62	Z
4/48			4/48	
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-101261

(22) 出願日 平成7年(1995)4月25日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 香川 興勝

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 前川 幸雄

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

【目的】 高い放電動作電圧、大きな放電容量、良好な充放電サイクル特性（室温，40℃）を有する非水二次電池を提供する。

【構成】 正極活物質と負極材料と軽金属塩を含む非水電解質からなる非水二次電池に関し、正極及び／又は負極合剤の導電剤として少なくとも一種の炭素／セラミックス複合材料を含む非水二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質と負極材料と軽金属塩を含む非水電解質からなる非水二次電池に関し、正極及び／又は負極合剤の導電剤として少なくとも一種の炭素／セラミックス複合材料を含むことを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 該炭素／セラミックス複合材料が、炭素と少なくとも一種の炭化物、ほう化物、酸化物、窒化物からなる複合材料であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項3】 該炭素／セラミックス複合材料が、炭素と少なくとも一種のケイ素、コバルト、ジルコニウム、タングステン、ゲルマニウム、タンタル、チタン、鉄、ニオブ、ニッケル、バナジウム、ハフニウム及びモリブデンの炭化物からなる複合材料であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項4】 該炭素／セラミックス複合材料が、炭素と少なくとも一種のケイ素、ジルコニウム、タングステン、タンタル、チタン、ニオブ、ランタン及びモリブデンのほう化物からなる複合材料であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項5】 該炭素／セラミックス複合材料が、炭素と少なくとも一種のアルミニウム、ケイ素、マグネシウム及びジルコニウムの酸化物からなる複合材料であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項6】 該炭素／セラミックス複合材料が、炭素と少なくとも一種のケイ素、コバルト、ジルコニウム、タングステン、ゲルマニウム、タンタル、チタン、鉄、ニオブ、ニッケル、バナジウム、ハフニウム、マンガ、ン、錫、インジウム、ガリウム及びモリブデンの窒化物からなる複合材料であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項7】 該負極材料が、 $MZ \cdot pGO \cdot qX$ （ここで、MZはリチウムイオンの吸蔵放出にかかわる周期律表第13～15族の半金属元素、遷移金属の単独あるいはそれらの組合わせからなる酸化物又はカルコゲナイドであり、GOは安定な非晶質にするためのいわゆる非晶質網目形成剤、網目修飾剤であり、Xはハロゲンである。pはリチウム吸蔵放出にかかわる無機酸化物又はカルコゲナイドと非晶質網目形成剤のモル比を表し、0.25～5.0であり、qはリチウム吸蔵放出にかかわる無機酸化物又はカルコゲナイドとハロゲンとのモル比を表し、0～1である。）である該非晶質負極材料であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項8】 該軽金属塩が、リチウム塩を含有することを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項9】 該非水電解質の溶媒が、エチレンカーボネートを含有することを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、充放電容量を改良した非水二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】非水二次電池用負極材料としては、リチウム金属やリチウム合金が代表的であるが、それらを用いると充放電中にリチウム金属が樹枝状に成長し、内部ショートしたり、その樹枝状金属自体の活性が高く、発火する危険をはらんでいる。これに対して、最近、リチウムを吸蔵・放出することができる焼成炭素質材料を実用化するようになってきた。この炭素質材料の欠点は、それ自体が導電性があるので、過充電や急速充電の際に炭素質材料の上にリチウム金属が析出することになり、結局、樹枝状リチウム金属を析出してしまうことである。これを避けるために、正極活物質量を少なくして、過充電を防止する方法を採用するが、この方法では活物質物質の量が限定されるので、放電容量が制限されることになる。また、炭素質材料は比重が比較的小さいため、体積当りの容量が低いという二重の意味で放電容量が制限されてしまうことになる。一方、3～3.6V級の高放電電位を持つ非水二次電池を達成するものとして、負極材料にV、Si、B、Zr、Snなどの酸化物、及び、それらの複合酸化物を用いることが提案されている（特開平5—174818、同6—60867、同6—275268、同6—325765、同6—338325、EP—615296）。これらV、Si、B、Zr、Snなどの酸化物、及び、それらの複合酸化物は、ある種の正極と組み合わせることにより、3～3.6V級で放電容量の大きな非水二次電池を与え、またデンドライト発生がほとんどなくなる。これら炭素質材料や、V、Si、B、Zr、Snなどの酸化物、及び、それらの複合酸化物を負極材料とする非水二次電池は、高い放電容量と優れた室温サイクル特性を有するため、次世代のポータブル機器用電源として期待される電池であるが、40℃以上の作動温度ではサイクル特性が大幅に低下するという実用上の大きな問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第一の課題は、高い放電電位を持ち、高容量の安全性に優れた非水二次電池を得ることである。本発明の第二の課題は、室温以上のサイクル特性が改良された非水二次電池を得ることである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、正極活物質と負極材料と軽金属塩を含む非水電解質からなる非水二次電池に関し、電極合剤に炭素とセラミックス複合材料（好ましくは、炭素と少なくとも一種の炭化物、ほう化物、酸化物、窒化物からなる複合材料）を含むことを特徴とする非水二次電池により達成された。

【0005】本発明の非水二次電池の正・負極は、正極

合剤あるいは負極合剤を集電体上に塗設して作ることが出来る。正極あるいは負極合剤には、それぞれ正極活性物質あるいは負極材料、炭素／セラミックス複合材料及びその他の導電剤、結着剤、フィラー、分散剤、イオン導電剤、圧力増強剤、添加剤が用いられる。

【0006】本発明で用いられる炭素／セラミックス複合材料は、炭素と少なくとも一種の炭化物、ほう化物、酸化物、窒化物からなる複合材料である。

【0007】複合化に用いられる炭素材料としては、天然黒鉛（鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛などのグラファイト類、石油コークス、ピッチコークス、石炭、クレゾール樹脂焼成炭素、フラン樹脂焼成炭素、ポリアクリロニトリル繊維焼成炭素、気相成長黒鉛、気相成長炭素、メソフェーズピッチ焼成炭素、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ランブブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類などが挙げられる。

【0008】炭素材料と複合化できる炭化物としては、ケイ素、コバルト、ジルコニウム、タングステン、ゲルマニウム、タンタル、チタン、鉄、ニオブ、ニッケル、バナジウム、ハフニウム及びモリブデンの各炭化物の少なくとも一種を挙げることが出来る。炭化物の化合物例は、 SiC 、 Co_2C 、 CoC_2 、 ZrC 、 W_2C 、 WC 、 TaC 、 TiC 、 Fe_3C 、 NbC 、 NiC 、 VC 、 V_4C_3 、 V_5C 、 B_4C 、 HfC 、 Mo_2C 、 MoC であり、これらを単独又は複合して用いることが出来る。炭素材料に複合化できるほう化物としては、ケイ素、ジルコニウム、タングステン、タンタル、チタン、ニオブ、ランタン及びモリブデンの各ほう化物の少なくとも一種を挙げることが出来る。ほう化物の化合物例は、 Si_2B 、 SiB 、 SiB_3 、 SiB_4 、 ZrB_2 、 WB 、 TaB_2 、 TiB_2 、 LaB_6 、 MoB であり、これらを単独又は複合して用いることが出来る。炭素材料に複合化できる酸化物としては、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム及びジルコニウムの各酸化物の少なくとも一種を挙げることが出来る。酸化物の化合物例は、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 ZrO_2 であり、これらを単独又は複合して用いることが出来る。炭素材料に複合化できる窒化物としては、ケイ素、コバルト、ジルコニウム、タングステン、ゲルマニウム、タンタル、チタン、鉄、ニオブ、ニッケル、バナジウム、ハフニウム、マンガン、錫、インジウム、ガリウム及びモリブデンの各窒化物の少なくとも一種を挙げることが出来る。窒化物の化合物例は、 SiN 、 Si_2N_3 、 Si_3N_4 、 Co_2N 、 Co_3N_4 、 ZrN 、 W_2N 、 WN_2 、 W_2N_3 、 Ge_3N_4 、 TaNTiN 、 Fe_2N 、 Fe_4N 、 NbN 、 Ni_3N 、 VN 、 HfN 、 Mn_4N 、 Mn_2N 、 Mn_3N_2 、 SnN 、 InN 、 GaN 、 MoN 、 Mo_2N であり、これらを単独又は複合して用いることが出来る。

【0009】炭素とセラミックス複合材料を製造する方法としては、コーティング法、混練法、焼結法、混合磨砕法などがあり、複合化に使用するセラミックス材料の種類に応じて最適な製造方法が選択される。コーティング法としては、原料ガスの反応あるいは分解によりセラミック材料を生成し、炭素表面に析出させる「化学蒸着法（CVD）」、高温で炭素材料の表層部を酸化物と反応させて炭化物とする「転換法」が一般に行われる。混練法は、炭素材料とセラミックス粉末をタールピッチ、合成樹脂などのバインダーを必要に応じて加えて混練して焼成する。焼結法、混合磨砕法は、 $1000\sim 2200^\circ\text{C}$ で常圧～ 200 kg/cm^2 の条件で実施される。複合化に使用される炭素／セラミック複合材料中のセラミックスの割合は、 $5\sim 50$ 容量%の範囲であることが好ましく、 $5\sim 30$ 容量%の範囲であることが更に好ましく、 $10\sim 20$ 容量%の範囲であることが特に好ましい。本発明の炭素／セラミックス複合材料からなる導電剤の平均粒子サイズは、 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことが出来る。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。

【0010】本発明の炭素／セラミックス複合材料は、正極合剤のみならず負極合剤に添加することが出来るが、正極合剤への添加が好ましい。合剤への添加量は、 $1\sim 30$ 重量%が好ましく、特に $1\sim 10$ 重量%が好ましく、 $1\sim 5$ 重量%が特に好ましく、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀など）粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体などの導電剤と併用することができる。

【0011】非晶質負極材料には、軽金属イオンを吸蔵・放出できる化合物、軽金属、軽金属合金、炭素質化合物、無機酸化物、無機カルコゲナイド、金属錯体、有機高分子化合物などが用られる。好ましくは炭素質化合物及び非晶質無機酸化物である。非晶質無機酸化物の場合は他の負極材料と併用してもよい。負極材料として使用される炭素質化合物には、天然黒鉛、人工黒鉛、気相成長炭素、有機物の焼成された炭素などから選ばれる。この炭素質化合物には、わずかも黒鉛構造を含んでいることが好ましい。例えば、天然黒鉛、石油コークス、ピッチコークス、石炭、クレゾール樹脂焼成炭素、フラン樹脂焼成炭素、ポリアクリロニトリル繊維焼成炭素、気相成長黒鉛、気相成長炭素、メソフェーズピッチ焼成炭素

などが挙げられる。また、炭素質化合物には、炭素以外にも、異種化合物、例えばB、P、N、Sなどを0~10重量%含んでもよいし、SiC、B₄Cを含んでもよい。又、無機カルコゲナイドとしては、例えば、TiS₂、GeS、GeS₂、SnS、SnS₂、PbS、PbS₂、Sb₂S₃、Sb₂S₅、SnSiS₃などを含む硫化物が好ましい。

【0012】本発明で用いられる該負極材料としては、MZ・pGO・qX（ここで、MZはリチウムイオンの吸蔵放出にかかわる周期律表第13~15族の半金属元素、遷移金属の単独あるいはそれらの組合わせからなる酸化物又はカルコゲナイドであり、GOは安定な非晶質にするためのいわゆる非晶質網目形成剤、網目修飾剤であり、Xはフッ素である。pはリチウム吸蔵放出にかかわる無機酸化物又はカルコゲナイドと非晶質網目形成剤、網目修飾剤のモル比を表し、0.25~5.0であり、qはリチウム吸蔵放出にかかわる無機酸化物又はカルコゲナイドとフッ素原子とのモル比を表し、0~1.0である。）があげられる。更に詳しくは、MZは電池の充放電反応時に、酸化還元反応を行うと同時にリチウムの吸蔵放出サイトを提供すると考えられる。充放電サイクルの安定化のためには、このリチウムの吸蔵放出サイトが媒体中に安定に分散していることが必要であり、pGO・qFが吸蔵放出サイトの分散媒の役割を果たしていると考えられる。MZの化合物例としては、SiO、GeO、GeO₂、SnO、SnO₂、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₂O₄、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、Bi₂O₅、V₂O₅、MnO、Fe₂O₃、Co₂O₃、NiO、ZnO、NbO、MoO₂、MoO₃、WO₂、WO₃、GeS、GeS₂、SnS、SnS₂、PbS、PbS₂、Sb₂S₃、Sb₂S₅、SnSiS₃などを単独、あるいは2種以上を併用して用いることができ、更にこれらは、Li₂SnO₂、Li₂GeO₃など酸化リチウムとの複合酸化物であってもよい。MZとしてより好ましくは、SnO、SnO₂、SiO、GeOであり、これらを単独又は複合して用いることが出来る。非晶質網目形成剤、網目修飾剤GOは、MZと共に非晶質網目を形成するものであればよく、Si、Al、B、Ca、Mg、P、Li、Na、K、Vから選ばれる少なくとも1種の酸化物を挙げることが出来る。非晶質網目形成剤の具体例としては、SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、H₃BO₃、P₂O₅などが挙げられ、単独で、あるいは2種以上をMZと混合し、焼成して非晶質負極材料を得ることが出来る。網目修飾剤としては、CaO、MgO、Li₂O、Na₂O、K₂Oなどがあり、これらを添加して焼成してもよい。更に、非晶質負極材料へのFの導入も有効であり、例えば、SnF₂、CaF₂、MgF₂、ZrF₄などがあり、これらを添加して焼成してもよい。pはリチウム吸蔵放出にかかわる無機酸化物又はカルコゲナイド

と非晶質網目形成剤のモル比を表し、0.25~5.0であり、より好ましくは0.33~2.0である。qはリチウム吸蔵放出にかかわる無機酸化物又はカルコゲナイドとハロゲンとのモル比を表し、0~1である。

【0013】上記の化合物でより好ましい化合物は、一般式SnO・pGOで表される化合物であり、例えばSnO・SiO₂、SnO・0.7SiO₂・0.2P₂O₅・0.1B₂O₃、SnO・0.4SiO₂・0.1Al₂O₃・0.1B₂O₃・0.3P₂O₅、SnO・0.3B₂O₃・0.1CaO・0.6P₂O₅、SnO・0.1Al₂O₃・0.3B₂O₃・0.1MgO・0.3P₂O₅・0.1Fなどが挙げられる。

【0014】本発明の負極材料は、電池組み込み時に非晶質であることが好ましい。ここで言う非晶質とはCuKα線を用いたX線回折法で2θ値で20°から40°に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは2θ値で40°以上70°以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、2θ値で20°以上40°以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を有さないことである。

【0015】非晶質負極材料は、焼成法、溶液法いずれの方法でも合成する事ができる。焼成法の場合の条件としては、昇温速度は毎分10℃以上2000℃以下、焼成温度は500℃以上1500℃以下、焼成時間は1時間以上20時間以下、降温速度は毎分10℃以上10℃以下が好ましい。降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセス（技術堂出版1987）217頁記載のgun法、Hammer-Anvil法、slap法、ガスアトマイズ法、プラズマプレー法、遠心急冷法、melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック（丸善1991）172頁記載の単ローラ法、双ローラ法を用いて冷却してもよい。焼成中に熔融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に熔融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。

【0016】上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法簡便法として焼成前後の粉体の重量差から算出できる。非晶質負極材料の平均粒子サイズは、0.1~60μmが好ましい。所定の粒子サイズにするには、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや

篩など良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。

【0017】非晶質負極材料へのリチウム等の軽金属挿入量は、その軽金属の析出電位に近似するまででよいが、例えば、負極材料当たり400～600モル%が好ましい。軽金属の挿入方法は、電気化学的、化学的方法が好ましい。電気化学的方法は、正極活物質に含まれる軽金属を電気化学的に挿入する方法や軽金属あるいはその合金から直接電気化学的に挿入する方法が好ましい。化学的方法は、軽金属との混合、接触あるいは、有機金属、例えば、ブチルリチウム等と反応させる方法がある。該軽金属はリチウムあるいはリチウムイオンが特に好ましい。

【0018】本発明で用いられる正極活物質は、軽金属イオンを吸蔵・放出できる化合物であり、例えば、遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲナイドである。遷移金属酸化物が好ましく、特にリチウムを含む遷移金属酸化物が好ましい。

【0019】本発明で用いられる好ましい遷移金属としてはTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Wを挙げることができ、これら遷移金属の化合物の中では、二酸化マンガ、五酸化バナジウム、酸化鉄、酸化モリブデン、硫化モリブデン、酸化コバルト、硫化鉄、硫化チタンなどが好ましい。これらの化合物は、単独で、あるいは2種以上を併用して用いることができる。又、以下に述べるリチウムを含む遷移金属酸化物と併用して用いることもできる。

【0020】リチウムを含む遷移金属酸化物は、例えば、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合後、焼成することにより合成できる。以下、リチウム化合物及び遷移金属化合物について詳述する。

【0021】本発明で用いられる好ましいリチウム化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、亜硫酸リチウム、磷酸リチウム、四ほう酸リチウム、塩素酸リチウム、過塩素酸リチウム、チオシアン酸リチウム、蟻酸リチウム、酢酸リチウム、蔞酸リチウム、クエン酸リチウム、乳酸リチウム、酒石酸リチウム、ピルビン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、四ほう素酸リチウム、六弗化磷酸リチウム、弗化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、沃化リチウムを挙げることができる。

【0022】遷移金属化合物としては、1価～6価の遷移金属酸化物、同遷移金属塩、同遷移金属錯塩を用いることができる。遷移金属としてはTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Wを挙げることができる。これらの遷移金属化合物としては、特開平6-243897号の段落0008、0009に記載の化合物、 VO_d ($d=2\sim2.5$)、 VQ のリチウム化合物、メタバナジン酸アンモニウム、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、水酸化マンガ、炭酸マンガ、硝酸マンガ、酸化鉄(2、3価)、四三酸化鉄、水酸化鉄(2、3

価) 酢酸鉄(2、3価)、クエン酸鉄(2、3価)、クエン酸鉄アンモニウム(2、3価)、蔞酸鉄(2、3価)、蔞酸鉄アンモニウム(2、3価)、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 LiCoO_2 、炭酸コバルト、塩基性炭酸コバルト、水酸化コバルト、硫酸コバルト、硝酸コバルト、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、オキシ塩化ニオブ、五塩化ニオブ、五沃化ニオブ、一酸化ニオブ、二酸化ニオブ、三酸化ニオブ、五酸化ニオブ、蔞酸ニオブ、ニオブメトキシド、ニオブエトキシド、ニオブプロポキシド、ニオブブトキシド、ニオブ酸リチウム、 MoO_3 、 MoO_2 、 LiMo_2O_4 、五塩化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸リチウム、モリブド磷酸アンモニウム、酸化モリブデンアセチルアセトナート、 WO_2 、 WO_3 、タングステン酸、タングステン酸アンモニウム、タングスト磷酸アンモニウムなどがあげられる。これらを単独又は2種以上併用することができる。

【0023】本発明で用いられる特に好ましい遷移金属化合物としては、特開平6-243897号の段落0010、0011に記載の化合物および、 MoO_3 、 MoO_2 、 LiMo_2O_4 、 WO_2 、 WO_3 があげられる。

【0024】本発明で用いられる好ましい正極活物質は、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ (ここで $M=\text{V, Mn, Fe, Co, Ni}$ から選ばれる少なくとも1種を主体、 $x=0.05\sim1.2$ 、 $y=1$ あるいは2、 $z=1.5\sim5$)で表されるリチウムを含有する遷移金属酸化物である。またこれらに、リチウム以外のアルカリ金属、アルカリ土類金属、上記M以外の遷移金属、あるいは、周期律表IIIB～VB族B(Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi)などを含んでもよい。また、P、Bなどを含んでもよい。

【0025】本発明で用いられるさらに好ましいリチウム含有金属酸化物正極活物質としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{Co}_{2-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{Ni}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ (ここで $x=0.05\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $z=1.5\sim5$)があげられる。

【0026】本発明で用いられる最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ (ここで $x=0.05\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.02\sim2.3$)があげられる。

【0027】本発明で用いる正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を乾式または湿式で混合したのち焼成する方法や溶液反応により合成することができる。

が、特に焼成法が好ましい。焼成温度は350～1500℃が好ましいが、更に250～900℃で仮焼したのち350～1500℃で本焼成する事が好ましい。焼成時間は2～20時間が好ましく、焼成したあと更に、200～900℃でアニールしてもよい。焼成ガス雰囲気は酸化雰囲気、還元雰囲気いずれもとることができる。たとえば空気中、あるいは酸素濃度を任意の割合に調製したガス、あるいは水素、一酸化炭素、窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン、二酸化炭素等が挙げられる。

【0028】本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイズは0.5～30 μ mの粒子の体積が95%以上であることが好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で0.01～50m²/gが好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、振動ミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。焼成によって得られた正極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後、使用してもよく、正極活物質5gを蒸留水100mlと混合した時の上澄み液pHは6～11程度が好ましい。

【0029】本発明で用いられる酸化物の正極活物質あるいは負極材料の表面を、用いられる正極活物質や負極活物質と異なる化学式を持つ酸化物で被覆することができる。この表面酸化物は、酸性にもアルカリ性にも溶解する化合物を含む酸化物が好ましい。さらに電子伝導性の高い金属酸化物が好ましい。例えば、PbO₂、Fe₂O₃、SnO₂、In₂O₃、ZnOなどやまたはこれらの酸化物にドーパント（例えば、酸化物では原子価の異なる金属、ハロゲン元素など）を含ませることが好ましい。特に好ましくは、SiO₂、SnO₂、Fe₂O₃、ZnO、PbO₂である。これらの表面処理に使用される金属酸化物の量は、該正極活物質・負極材料当たり、0.1～10重量%が好ましく、0.2～5重量%が特に好ましく、0.3～3重量%が最も好ましい。

【0030】また、このほかに、正極活物質や負極材料の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理、キレート化剤で処理、導電性高分子、ポリエチレンオキサ이드などにより処理することが挙げられる。

【0031】結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーを一種またはこれらの混合物を用いることができる。好ましい例としては、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スル

ホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム及びポリエチレンオキッドを挙げることができる。また、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。その結着剤の添加量は、2～30重量%が好ましい。合剤中における結着剤の分布は、均一でも、不均一でもよい。

【0032】フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30重量%が好ましい。

【0033】イオン導電剤は、無機及び有機の固体電解質として知られている物を用いることができ、詳細は電解液の項に記載されている。圧力増強剤は、後述の内圧を上げる化合物であり、炭酸塩が代表例である。

【0034】電解質は、一般に、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩（アニオンとリチウムカチオン）とから構成されている。溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。これらの溶媒に溶解するリチウム塩のカチオンとしては、例えば、C1O₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃CO₂⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、B10C11²⁻、(1, 2-ジメトキシエタン)₂C1O₄⁻、低級脂肪族カルボン酸イオン、AlCl₄⁻、C1⁻、Br⁻、I⁻、クロロボラン化合物のアニオン、四フェニルホウ酸イオンを挙げることができ、これらの一種または二種以上を使用することができる。なかでも環状カーボネート及び/または非環状カーボネートを含ませることが好ましい。例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートを含ませることが好ましい。また、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートを含ませることが好ましい。またエチレンカーボネートのほかに、プロピレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートある

いはジエチルカーボネートを適宜混合した電解液にLiCF₃SO₃、LiClO₄、LiBF₄および/あるいはLiPF₆を含む電解質が好ましい。それらの支持塩では、LiPF₆を含ませることが特に好ましい。

【0035】これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。支持電解質の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2〜3モルが好ましい。

【0036】また、電解液に固体電解質を併用することができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られており、例えば、Li₃N、LiI、Li₃Ni₂、Li₃N—LiI—LiOH、LiSiO₄、Li₄SiO₄—LiI—LiOH、xLiPO₄—(1-x)LiSiO₄、Li₂SiS₃、硫化リン化合物など挙げられる。有機固体電解質の例としては、ポリエチレンオキサイド誘導体が該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体あるいは該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマー、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料などが挙げられる。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を併用する方法も知られている。

【0037】また、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加しても良い。例えば、ピリジン、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、N-置換オキサゾリジノンとN、N'-置換イミダリジノン、エチレングリコールジアルキルエーテル、第四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、AlCl₃、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホリアミド、トリアルキルホスフィン、モルホリン、カルボニル基を持つアリール化合物、12-クラウン-4のようなクラウンエーテル類、ヘキサメチルホスホリックトリアミドと4-アルキルモルホリン、二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などを挙げることができる。

【0038】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

【0039】セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、80℃以上で孔を閉塞し、抵

抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンおよび/またはポリエチレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用セパレーターとして用いられる範囲が用いられる。例えば、0.01〜10μmが用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用セパレーターの範囲で用いられる。例えば、5〜300μmが用いられる。セパレーターの製造は、ポリマーの合成後、孔の作り方としては、乾式、延伸法でも溶液、溶媒除去法あるいはそれらの組み合わせでもよい。

【0040】正・負極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、炭素などの他にアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが用いられる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、Al—Cd合金などが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1〜500μmのものが用いられる。

【0041】電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダー、扁平、角などいずれにも適用できる。電池の形状がコインやボタンのときは、正極活物質や負極材料の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。また、電池の形状がシート、シリンダー、角のとき、正極活物質や負極材料の合剤は、集電体の上に塗布（コート）、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスキーズ法を挙げることができる。そのなかでもブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1〜100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は、片面ずつ逐時でも両面同時でもよい。また、塗布は連続でも間欠でもストライプでもよい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、ドライ後の圧

縮された状態で、 $1 \sim 2000 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0042】ペレットやシートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。温度は $80 \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、特に $100 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で 2000 ppm 以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ 500 ppm 以下にすることがサイクル性の点で好ましい。ペレットやシートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、 $0.2 \sim 3 \text{ t/cm}^2$ が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は $0.1 \sim 50 \text{ m/分}$ が好ましく、プレス温度は室温 $\sim 200^\circ\text{C}$ が好ましい。正極シートに対する負極シート幅の比は、 $0.9 \sim 1.1$ が好ましく、 $0.95 \sim 1.0$ が特に好ましい。正極活物質と負極材料の含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なるため、限定できないが、容量、サイクル性、安全性の観点で最適な値に設定できる。

【0043】該合剤シートとセパレーターを介して重ね合わせた後、それらのシートは、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電気的に接続した後、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。この時、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけてもよい。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは独立に接続させてもよい。また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を合剤あるいは電解質に含ませることができる。内圧を上げる為に用いられる化合物の例としては、 Li_2CO_3 、 LiHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 などの炭酸塩などを挙げることが出来る。

【0044】缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0045】本発明の非水二次電池の用途には、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、サブノートパソコンペン入力パソコン、ポケット（パームトップ）パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他、民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、他の二次電池や太陽電池あるいは一次電池と組み合わせることもできる。

【0046】本発明の好ましい組合せは、上記の化学材料や電池構成部品を組合せが好ましいが、特に、非晶質負極材料として $\text{SnO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO} \cdot 0.2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SnO} \cdot 0.2\text{SiO}_2 \cdot 0.2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SnO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.1\text{MgO}$ 、 $\text{SnO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.1\text{F}$ など、正極活物質として Li_2CoO_2 、 Li_2NiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_xO_2 （ここで $x=0.05 \sim 1.2$ ）から選ばれる少なくとも1種の化合物、炭素/セラミックス複合材料としてC（JSP：日本黒鉛）/ B_4C / $\text{SiC}=79/4/17$ （vol%）、 $\text{C}/\text{B}_4\text{C}/\text{WB}=65/25/10$ （vol%）、 $\text{C}/\text{B}_4\text{C}/\text{ZrB}_4=70/20/10$ （vol%）、 $\text{C}/\text{SiO}_2=75/25$ （vol%）、 $\text{C}/\text{Si}_3\text{N}_4=84/16$ （vol%）、併用導電剤としてアセチレンブラック、黒鉛などの炭素材料を用いることが好ましい。正極集電体はステンレス鋼かアルミニウムから作られているネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。負極集電体はステンレス鋼か銅から作られているネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。結着剤はポリフッ化ビニリデン、ポリフルオロエチレンなどの含フッ素熱可塑性化合物、アクリル酸を含むポリマー、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンターポリマーなどのエラストマーを単独あるいは混合して用いることができる。また、電解液として、エチレンカーボネート、さらに、ジエチルカーボネート、ジメチルカルボネートなどの環状、非環状カーボネートあるいは酢酸エチルなどのエステル化合物の組合せ、支持電解質としては LiPF_6 を含み、さらに、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 などのリチウム塩を混合して用いることが好まし

い。さらに、セパレーターとして、ポリプロピレンあるいはポリエチレンの単独またはそれらの組合せが好ましい。電池の形態は、コイン、ボタン、シリンダー、扁平、角型のいづれでもよい。電池には、誤動作にも安全を確保できる手段（例、内圧開放型安全弁、電流遮断型安全弁、高温で抵抗を上げるセパレーター）を備えることが好ましい。

【0047】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0048】合成例 非晶質負極材料の焼成

① $\text{SnO} \cdot \text{SiO}_2$ (化合物A)

SnO 13.5 g、 SiO_2 6.0 gを乾式混合し、アルミナ製坩堝に入れ、アルゴン雰囲気下 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 1000°C まで昇温した。 1000°C で12時間焼成した後、 $6^\circ\text{C}/\text{分}$ で室温まで降温した。焼成炉からアルミナ製坩堝を取り出し、坩堝中の淡黄色透明のガラスを粗粉碎後、セイシン企業製ジェットミルで粉碎し、平均粒径 5μ の粉体を得た（化合物A）。化合物Aは、 $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 線を使用したX線回折法で結晶性を測定し、 2θ 値で $20^\circ \sim 40^\circ$ の範囲に頂点を有するブロードな散乱帯を有し結晶性の回折線のない非晶質であることを確認した。化合物Aの化学組成の内、 Si 含量は秤量した化合物Aを $18\text{N}:\text{H}_2\text{SO}_4/6\text{N}:\text{HCl}=1/2$ （容量比）に溶解し、濾取した不溶部の重量とその原子吸光スペクトルから求めた Si 含率から算出し、 Sn 含量は前記の酸可溶部を蒸留水を用いて20倍に希釈した試料を $\text{M}/100:\text{EDTA}$ でキレート滴定して算出し、実質的に $\text{Sn}/\text{Si}=1/1$ を確認した。化合物A中の2価 Sn の含量は、秤量した化合物A 0.2 gを $18\text{N}:\text{H}_2\text{SO}_4 3\text{ml}$ 、 $6\text{N}:\text{HF} 5\text{ml}$ 、 $\text{N}/10:\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 25\text{ml}$ の混液に溶解した試料を $\text{N}/10:\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で酸化-還元滴定して算出し、 Sn の98%以上であることを確認した。

② $\text{SnO} \cdot 0.6\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{P}_2\text{O}_5$ (化合物B)

SnO 13.5 g、 SiO_2 3.6 g、 Al_2O_3 1.0 g、 B_2O_3 0.7 g、 P_2O_5 2.8 gを乾式混合し、アルミナ製坩堝に入れ、アルゴン雰囲気下 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 1000°C まで昇温した。 1000°C で12時間焼成した後、 $6^\circ\text{C}/\text{分}$ で室温まで降温した。焼成炉からアルミナ製坩堝を取り出し、坩堝中の淡黄色透明のガラスを粗粉碎後、セイシン企業製ジェットミルで粉碎し、平均粒径 5μ の粉体を得た（化合物B）。 $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 線を使用したX線回折法による結晶性評価により、化合物Bは化合物Aと同様に非晶質であることを確認した。化合物Bは、 Al 、 B 、 P 含量を原子吸光法から算出した以外は化合物Aと同様に化学組成評価を行い確認した。又、化合物B中の2価 Sn の含量は、 Sn の98%以上であること

を確認した。

【0049】負極材料として以上に調整した化合物A、B、正極活物質として LiCoO_2 、炭素/セラミックス複合料X〔 C （JSP：日本黒鉛）/ $\text{B}_4\text{C}/\text{SiC}=79/4/17$ （vol%）〕、Y〔 C （JSP：日本黒鉛）/ $\text{B}_4\text{C}/\text{ZrB}_2=70/20/10$ （vol%）〕を用いたシリンダー電池を次の方法で作成して、 40°C のサイクル性を評価した。

【0050】実施例-1

負極材料として合成例の化合物A 86重量%、導電剤として鱗片状黒鉛6重量%及びアセチレンブラック3重量%の割合で混合し、更に結着剤としてポリフッ化ビニデンの水分散物を4重量%およびカルボキシメチルセルロース1重量%を加え、水を媒体として混練してスラリーを作製した。該スラリーを厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔の両面に、エクストルージョン法により塗布し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成型し、所定の幅、長さに切断して帯状の負極シートを作製した。負極シートの厚みは $124\mu\text{m}$ であった。正極材料として、 LiCoO_2 を87重量%、導電剤として炭素/セラミックス複合材料Xを6重量%及びアセチレンブラック3重量%、さらに結着剤としてポリテトラフルオロエチレン水分散物3重量%とポリアクリル酸ナトリウム1重量%を加え、水を媒体として混練して得られたスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に上記と同じ方法で塗布、乾燥、プレス、切断し、 $220\mu\text{m}$ の帯状正極シートを作製した。上記負極シートおよび正極シートのそれぞれ端部にそれぞれニッケル、アルミニウムのリード板をスポット溶接した後、露点 -40°C 以下の乾燥空気中で 150°C 2時間脱水乾燥した。さらに、脱水乾燥済み正極シート（5）、微多孔性ポリプロピレンフィルムセパレーター（セルガード2400）、脱水乾燥済み負極シート（4）およびセパレーター（3）の順で積層し、これを巻き込み機で渦巻き状に巻回した。

【0051】この巻回体を負極端子を兼ねるニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶（2）に収納した。 1L 当たり LiPF_6 と LiBF_4 を各々0.9, 0.1mol含有し、溶媒がエチレンカーボネート、ブチレンカーボネートとジメチルカーボネートの2:2:6容量混合液からなる電解質を電池缶に注入した。正極端子を有する電池蓋をガスケット（1）を介してかしめて円筒型電池を作製した。なお、正極端子（8）は正極シート（5）と、電池缶（2）は負極シート（4）とあらかじめリード端子で接続した。図1に円筒型電池の断面を示した。なお、（7）は安全弁である。負極材料A、炭素とセラミックス複合材料Xを表1に記載の化合物に変えた以外は同様にして円筒型電池を製作した。充放電条件は、 $4.3 \sim 2.7\text{V}$ 、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ とした。その結果を、下記表1に示した。

【0052】実施例-2

表1のように負極シートの導電剤を炭素／セラミックス複合材料X又はYを6重量%、及び、アセチレンブラック3重量%を使用し、更に正極シートの導電剤として燐片状黒鉛6重量%及びアセチレンブラック3重量%を使用した以外は、実施例1と同様に製作した円筒型電池を用いて、4.3～2.7V、1mA/cm²充放電条件で、40℃のサイクル性を評価した。その結果を、下記表1に示した。

【0053】実施例-3

表1のように負極シートの導電剤を炭素／セラミックス複合材料X又はYを6重量%、及び、アセチレンブラック3重量%を使用し、更に、正極シートの導電剤を炭素／セラミックス複合材料X又はYを6重量%、及び、アセチレンブラック3重量%を使用した以外は、実施例1と同様に製作した円筒型電池を用いて、4.3～2.7V、1mA/cm²充放電条件で40℃のサイクル性を評価し、結果を下記表1に示した。

表1

No.	a 負極材料	b 導電剤		c 容量 (mAh/g)	d サイクル性 (回)	備考
		負極シート：重量%	正極シート：重量%			
1	A	G：6，AcB：3	X：6，AcB：3	504	330	実施例1
2	A	“，”	Y：6，”	508	345	“
3	B	“，”	X：6，”	480	360	“
4	B	“，”	Y：6，”	494	353	“
5	A	X：6，”	G：6，AcB：3	514	267	実施例2
6	A	Y：6，”	“，”	498	285	“
7	B	X：6，”	“，”	481	304	“
8	B	Y：6，”	“，”	473	296	“
9	A	X：6，”	X：6，”	521	324	実施例3
10	A	Y：6，”	Y：6，”	514	353	“
11	B	X：6，”	X：6，”	501	369	“
12	B	Y：6，”	Y：6，”	488	386	“
13	A	G：6，AcB：3	G：6，AcB：3	502	226	比較例
14	B	“，”	“，”	487	244	“

【0057】本発明の炭素／セラミックス（炭化物、ほう化物）複合材料を導電剤として用いたサンプルNo. 1～12は、比較例のNo. 13、14に比べ、容量が同等以上で40℃のサイクル特性に優れ好ましい。更に、炭素／セラミックス（酸化物、窒化物）複合材料を導電剤として用いた場合にも、サンプルNo. 1～12と同様に40℃のサイクル特性の改良が認められた。

【0058】

【発明の効果】本発明のように、少なくとも一種の導電剤として炭素／セラミックス複合材料を用いると40℃の充放電サイクル特性が顕著に改善された非水二次電池

【0054】比較例

実施例1と同様に負極シートを作成し、正極シートの導電剤は燐片状黒鉛6重量%、及び、アセチレンブラック3重量%のみからなり、炭素／セラミックス複合材料を含有しない円筒型電池を実施例1と同様に製作し、4.3～2.7V、1mA/cm²充放電条件で、40℃のサイクル性を評価した。その結果を、No. 13、14（比較例）として下記表1に示した。

【0055】

略号の説明 a；負極材料（化合物A，B）
b；導電剤（炭素／セラミックス複合材料：X，Y、燐片状黒鉛：G、アセチレンブラック：AcB）
c；放電容量（負極材料1g当たりmAh）
d；40℃サイクル性（第1回目の25℃容量の75%になるサイクル数）

【0056】

【表1】

を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用した円筒型電池の断面図を示したものである。

【符号の説明】

- 1 ガスケット
- 2 電池缶
- 3 セパレーター
- 4 負極シート
- 5 正極シート
- 6 電解液

- 7 安全弁
- 8 正極端子
- 9 PTC素子

- 10 封口板
- 11 絶縁リング

【図1】

